

# EUROPEAN PATENT OFFICE

for Applicant

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003007146  
PUBLICATION DATE : 10-01-03

APPLICATION DATE : 22-06-01  
APPLICATION NUMBER : 2001190244

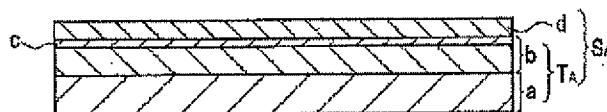
APPLICANT : CHUBU ELECTRIC POWER CO INC;

INVENTOR : NAGAYA SHIGEO;

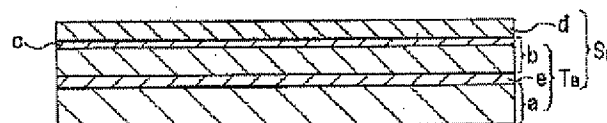
INT.CL. : H01B 12/06 C23C 16/40 C23C 16/54  
H01B 13/00 H01L 39/04 H01L 39/24

TITLE : OXIDE SUPER CONDUCTOR AND  
METHOD OF MANUFACTURING THE  
SAME

(A)



(B)



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxide superconductor and a method of manufacturing the same, the super conductor excellent in strength and a superconducting property with Ag used mainly as a base material.

SOLUTION: The oxide superconductor SA comprises an oxide superconductor base TA composed of a tape-form metallic main material a and an Ag layer b possessing rolled texture formed on at least one surface side of the metallic main material a, a diffused layer c formed with Cu diffused on a surface layer part of the Ag layer b of the base TA, and an oxide superconducting layer d formed on the diffused layer c.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-7146

(P2003-7146A)

(43) 公開日 平成15年1月10日 (2003.1.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチト <sup>8</sup> (参考)
H 0 1 B 12/06		H 0 1 B 12/06	4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/40		C 2 3 C 16/40	4 M 1 1 3
16/54		16/54	4 M 1 1 4
H 0 1 B 13/00	5 6 5	H 0 1 B 13/00	6 6 5 D 5 G 3 2 1
H 0 1 L 39/04		H 0 1 L 39/04	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-190244(P2001-190244)

(22) 出願日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(71) 出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(71) 出願人 000213297

中部電力株式会社

愛知県名古屋市中区東新町1番地

(72) 発明者 尾鍋 和憲

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会  
社フジクラ内

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外3名)

最終頁に続く

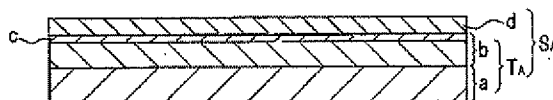
(54) 【発明の名称】 酸化物超電導体及びその製造方法

(57) 【要約】

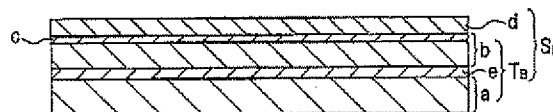
【課題】 Agを主体とする基材を用い、優れた強度と超電導特性を具備した酸化物超電導体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 テープ状の金属母材aと、該金属母材aの少なくとも一面側に形成された圧延集合組織を有するAg層bとを備えた酸化物超電導体用基材T<sub>A</sub>と、前記基材T<sub>A</sub>のAg層bの表層部にCuが拡散されて形成された拡散層cと、前記拡散層c上に形成された酸化物超電導層dとを備えたことを特徴とする酸化物超電導体S<sub>A</sub>及びその製造方法を採用する。

(A)



(B)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 テープ状の金属母材と、該金属母材の少なくとも一面側に形成された圧延集合組織を有するAg層とを備えた酸化物超電導体用基材と、前記基材のAg層の表層部にCuが拡散されて形成された拡散層と、前記拡散層上に形成された酸化物超電導層とを備えたことを特徴とする酸化物超電導体。

【請求項2】 前記Ag層の膜厚が、 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の範囲とされたことを特徴とする請求項1に記載の酸化物超電導体。

【請求項3】 前記Ag層と、金属母材との間に、バリア層が備えられたことを特徴とする請求項1に記載の酸化物超電導体。

【請求項4】 前記Ag層の膜厚が、 $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下とされたことを特徴とする請求項3に記載の酸化物超電導体。

【請求項5】 少なくとも一面側において酸化物超電導体の原料ガスを化学反応させることにより酸化物超電導層を形成して酸化物超電導体を構成するためのテープ状の基材であって、

テープ状の金属母材と、該金属母材の少なくとも一面側に形成された圧延集合組織を有するAgからなるAg層とを備え、

前記Ag層の膜厚が $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下とされたことを特徴とする酸化物超電導体用基材。

【請求項6】 少なくとも一面側において酸化物超電導体の原料ガスを化学反応させることにより酸化物超電導層を形成して酸化物超電導体を構成するためのテープ状の基材であって、

テープ状の金属母材と、該金属母材の少なくとも一面側に形成された圧延集合組織を有するAgからなるAg層と、前記金属母材とAg層との間に形成されたバリア層とを備え、

前記Ag層の膜厚が $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下とされたことを特徴とする酸化物超電導体用基材。

【請求項7】 テープ状の金属母材と、該金属母材の少なくとも一面側に形成された圧延集合組織を有するAg層とを備えた酸化物超電導体用基材のAg層の表層部にCuが拡散された拡散層を形成する工程と、該拡散層上に酸化物超電導体の原料ガスを化学反応させることにより酸化物超電導層を成膜する工程とを含むことを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

【請求項8】 移動中のテープ状の基材の少なくとも一面側に酸化物超電導体の原料ガスを化学反応させて酸化物超電導薄膜を成膜するCVD反応を行うリアクタと、前記リアクタに酸化物超電導体原料ガスを供給する酸化物超電導体の原料ガス供給手段と、前記リアクタ内のガスを排気するガス排気手段とが備えられ、前記酸化物超電導体の原料ガス供給手段に、酸化物超

電導体の原料ガス供給源と、酸化物超電導体の原料ガス導入管と、酸素ガスを供給する酸素ガス供給手段とが備えられ、

前記リアクタに、基材導入部と反応生成室と基材導出部とがそれぞれ隔壁を介して区画され、前記反応生成室がテープ状の基材の移動方向に直列に複数設けられ、前記各隔壁に基材通過孔が形成され、前記リアクタの内部に基材導入部と複数の反応生成室と基材導出部とを通過する基材搬送領域が形成され、前記複数設けられた反応生成室にそれぞれガス拡散部が設けられ、

前記複数設けられた反応生成室が成膜領域とされ、該反応生成室に前記ガス拡散部を介して前記酸化物超電導体の原料ガス導入管が接続されてなる成膜装置を用いて成膜することを特徴とする請求項7に記載の酸化物超電導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超電導電力ケーブル、超電導マグネット、超電導エネルギー貯蔵、超電導発電装置、医療用MRI装置、超電導電流リード等の分野において利用できる酸化物超電導体とその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来の酸化物超電導体の製造方法として、酸化物超電導粉末または熱処理によって酸化物超電導体となり得る組成の混合粉末を円柱状にプレスし、これを銀管中に挿入し、伸線加工あるいは圧延工程と熱処理工程を行って線材化するパウダーインチューブ法（PIT法）などの固相法の他に、レーザー蒸着法、スパッタ法などの気相法により金属テープなどの長尺の基材上に連続的に酸化物系超電導層を形成する成膜法が知られている。

【0003】レーザー蒸着法やCVD法等の気相法により製造された酸化物超電導体の構造としては、図7に示すように、Ag等の金属からなる基材191の上面にYBaCuO系の酸化物超電導層193が形成され、更にこの酸化物超電導層193上にAgからなる表面保護層195が形成されたものが広く知られている。このようなレーザー蒸着法やCVD法等の気相法により作製した酸化物超電導体において、優れた超電導特性を得るためには、基材上191上に作製した酸化物超電導層193の2軸配向（面内配向）を実現することが重要である。そのためには、基材191の格子定数を、酸化物超電導層193の格子定数に近づけることと、基材191の表面を構成する結晶粒が、疑似単結晶的に揃っていることが好ましい。

【0004】そこで、この問題を解決するために、図8に示すようにハステロイテープなどの金属製の基材191の上面に、スパッタ装置を用いてYSZ（イットリア安定化ジルコニウム）などの多結晶中間層192を形成

し、この多結晶中間層192上にYBaCuO系などの酸化物超電導層193を形成し、更にこの上にAgの安定化層194を形成することにより、超電導性の優れた酸化物超電導体を製造する試みなどが種々行われている。あるいは、圧延、熱処理により集合組織を形成したAg基材や、圧延、熱処理により集合組織を形成し、さらに酸化物中間層を形成したNi基材なども検討されている。

【0005】これらの中でも、Agは酸化物超電導層193との反応性が小さく、基材191上に直接酸化物超電導層193を形成することができる唯一の金属材料であり、さらには非磁性、低抵抗であるという特徴も有していることから、基材191自身が安定化層としても機能する線材構造を実現することができる。

【0006】この圧延、熱処理により集合組織を形成したテープ状のAg基材としては、基材表面に(100)面を、長手方向に<001>を優先的に配向させた立方体集合組織を有するAg{100}<001>、あるいは、基材表面に(110)面を、長手方向に<110>を優先的に配向させた立方体集合組織を有するAg{110}<110>などが開発されており、これらのうちでも、YBaCuO系の酸化物超電導層との格子のマッチングを考慮すると、Ag{110}<110>の配向Ag基材が有望である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】図8に示すような多結晶中間層192上に酸化物超電導層193を形成した酸化物超電導体では、この多結晶中間層192の作用により、酸化物超電導層193が形成される表面の平滑性や面内配向性が優れており、良好に面内配向した酸化物超電導層193を得ることができ、最近では100万A/cm<sup>2</sup>以上の高Jcが得られることが確認されている。また、金属テープとしてハステロイを用いているため、十分な強度を備えた線材を製造することができる。しかしながら、この多結晶中間層192を備えた基材は、その成膜にイオンビームスパッタ法という高度で高価な技術を用いる必要があり、今のところ、1m/h程度までの基材の生産速度しか得られておらず、製造コストが極めて高いという問題点を有している。

【0008】一方、Agの圧延集合組織を用いた配向Ag基材では、基材の生産性を高くでき、製造コストも比較的安価であり、有望であるが、この配向Ag基材を用いて10万A/cm<sup>2</sup>以上の高Jcを得られたという報告はほとんど成されておらず、超電導特性の不足が問題とされていた。これは、Ag基材の結晶粒界における凹凸によって、酸化物超電導層の連続性が損なわれるためであると考えられている。また、Ag基材を用いる場合には、Ag自体が非常に柔らかい金属である上、酸化物超電導層の成膜時に高温に加熱されることでさらに軟化するため、Ag基材を用いた酸化物超電導体を線材な

どへ応用するためには、強度の問題を解決することが必要である。

【0009】本発明は上記課題を解決するために成されたものであって、Agを主体とする基材を用い、優れた強度と超電導特性を具備した酸化物超電導体及びその製造方法、並びに酸化物超電導体用基材を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の酸化物超電導体は、テープ状の金属母材と、該金属母材の少なくとも一面側に形成された圧延集合組織を有するAg層とを備えた酸化物超電導体用基材と、前記基材のAg層の表層部にCuが拡散されて形成された拡散層と、前記拡散層上に形成された酸化物超電導層とを備えたことを特徴とする。

【0011】すなわち、本発明の酸化物超電導体は、金属母材上に圧延集合組織を有するAg層を備えた2重構造の基材を用いることで、従来のAg基材よりも大幅に強度を向上させたものである。また、Ag層の表層部にCuが拡散された拡散層が形成されていることで、酸化物超電導層からAg基材へのCuの拡散を効果的に抑制することができるので、酸化物超電導層のこれによりAg基材表面での粒界成長を抑制することができるので、酸化物超電導層の組成が乱れたり、結晶の連続性が損なわれることが無く、超電導特性に優れた酸化物超電導体とすることができる。

【0012】次に、本発明の酸化物超電導体においては、前記Ag層の膜厚が、10μm以上100μm以下の範囲とされた構成とすることが好ましい。Ag層の膜厚が、10μm未満であると、金属母材の構成元素がAg層を通して超電導層へ拡散するため好ましくない。また、100μmを越える場合には、Agの使用量が多く、基材のコストが高くなるため好ましくない。

【0013】次に、本発明の酸化物超電導体においては、前記Ag層と、金属母材との間に、バリア層が備えられた構成とすることもできる。このような構成とすることで、金属母材を構成する元素が、Ag層や酸化物超電導層へ拡散するのを抑制することができるので、Ag層の集合組織や酸化物超電導層の結晶組織を良好に保つことができ、Ag層上に形成される酸化物超電導層の結晶配向性や結晶連続性を良好なものとすることが可能である。

【0014】また、上記バリア層を備えた酸化物超電導体においては、前記Ag層の膜厚が、5μm以上10μm以下とされた構成とすることができる。すなわち、上記バリア層により金属母材を構成する元素がAg層やこのAg層上に形成される酸化物超電導層に拡散するのを防止することができる。従って本構成によれば、Ag層を薄くしても良好な結晶連続性を備えた酸化物超電導層を形成ことができ、超電導特性に優れた酸化物超

電導導体を提供することができる。また、このバリア層を備えた酸化物超電導導体において、Ag層の膜厚が、 $5\mu\text{m}$ 未満であると、バリア層へAg層(Ag箔)を貼り合わせるのが困難であり実用的でない。また、 $10\mu\text{m}$ を超える場合には、基材コストの増加につながるため好ましくない。

【0015】次に、本発明の酸化物超電導導体用基材は、少なくとも一面側において酸化物超電導導体の原料ガスを化学反応させることにより酸化物超電導層を形成して酸化物超電導導体を構成するためのテープ状の基材であって、テープ状の金属母材と、該金属母材の少なくとも一面側に形成された圧延集合組織を有するAgからなるAg層とを備え、前記Ag層の膜厚が $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下とされたことを特徴とする。

【0016】すなわち、本発明の酸化物超電導導体用基材は、金属母材上にAgからなる層を形成した2重構造としたことで、従来のAg基材の問題点であった強度の問題を解決したものである。また、金属母材上にAgを成膜または貼合わせる技術は、従来のクラッド材の製造に用いられている技術を応用することができるので、安価に高強度の基材を得ることができ、Ag基材の利点を損なうことなく酸化物超電導導体を製造することができる。

【0017】次に、本発明の酸化物超電導導体用基材は、少なくとも一面側において酸化物超電導導体の原料ガスを化学反応させることにより酸化物超電導層を形成して酸化物超電導導体を構成するためのテープ状の基材であって、テープ状の金属母材と、該金属母材の少なくとも一面側に形成された圧延集合組織を有するAgからなるAg層と、前記金属母材とAg層との間に形成されたバリア層とを備え、前記Ag層の膜厚が $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下とされたことを特徴とする。

【0018】前記基材の金属母材と、Ag層との間に、バリア層を備えた構成とすれば、金属母材の構成元素が、Ag層に圧延集合組織を導入するための熱処理や酸化物超電導層を形成するための加熱により、Ag層側へ拡散するのを抑えることができる。従って、本構成の酸化物超電導導体用基材を用いるならば、このような拡散により酸化物超電導層の結晶配向性や結晶連続性が損なわれるのを防止できるので、優れた超電導特性を備えた酸化物超電導導体を実現することができる。

【0019】次に、本発明の酸化物超電導導体の製造方法は、テープ状の金属母材と、該金属母材の少なくとも一面側に形成された圧延集合組織を有するAg層とを備えた酸化物超電導導体用基材のAg層の表層部にCuが拡散された拡散層を形成する工程と、該拡散層上に酸化物超電導導体の原料ガスを化学反応させることにより酸化物超電導層を成膜する工程とを含むことを特徴とする。

【0020】このような構成とすることで、前記拡散層の作用により、酸化物超電導層からAg基材へのCuの

拡散が抑制され、超電導特性に優れた酸化物超電導導体を容易に製造することができる。また、Cuが拡散された拡散層は、YSZ等の多結晶中間層のように、その成膜に高度で高価な成膜技術を用いる必要が無く、通常のスパッタや蒸着、CVD法などにより容易に形成することができる。従って、本構成によれば、安価に超電導特性に優れた酸化物超電導導体を製造することができる。

【0021】次に、本発明の酸化物超電導導体の製造方法においては、移動中のテープ状の基材の少なくとも一面側に酸化物超電導導体の原料ガスを化学反応させて酸化物超電導導膜を成膜するCVD反応を行うリアクタと、前記リアクタに酸化物超電導導体原料ガスを供給する酸化物超電導導体の原料ガス供給手段と、前記リアクタ内のガスを排気するガス排気手段とが備えられ、前記酸化物超電導導体の原料ガス供給手段に、酸化物超電導導体の原料ガス供給源と、酸化物超電導導体の原料ガス導入管と、酸素ガスを供給する酸素ガス供給手段とが備えられ、前記リアクタに、基材導入部と反応生成室と基材導出部とがそれぞれ隔壁を介して区画され、前記反応生成室がテープ状の基材の移動方向に直列に複数設けられ、前記各隔壁に基材通過孔が形成され、前記リアクタの内部に基材導入部と複数の反応生成室と基材導出部とを通過する基材搬送領域が形成され、前記複数設けられた反応生成室にそれぞれガス拡散部が設けられ、前記複数設けられた反応生成室が成膜領域とされ、該反応生成室に前記ガス拡散部を介して前記酸化物超電導導体の原料ガス導入管が接続されてなる成膜装置を用いて成膜することを特徴とする。

【0022】このような構成とすることで、複数設けられた反応生成室により前記拡散層と、酸化物超電導層を連続的に成膜することができるので、酸化物超電導導体の製造を効率的に行うことができる。従って、製品の歩留まりの向上や、製造コストの低減を図ることができる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る酸化物超電導導体用基材と、酸化物超電導導体及びその製造方法、並びにこの製造方法を実施する場合に用いる装置について図面を参照して説明する。

【0024】(酸化物超電導導体用基材)図1(A)は、本発明の酸化物超電導導体用基材の一実施の形態の断面構造を示す図であり、図1(B)は、本発明の酸化物超電導導体用基材の他の実施の形態を示す図である。図1(A)に示す酸化物超電導導体用基材10は、高強度の金属材料からなる金属母材1と、この金属母材1上に貼り合わされたAg箔(Ag層)2とから構成されている。図1(B)に示す酸化物超電導導体用基材20は、金属母材11と、この金属母材11上に形成されたバリア層13と、このバリア層13上に貼り合わされたAg箔(Ag層)12とから構成されている。尚、図1

(A)及び図1(B)には、酸化物超電導導体の断面構造のみを示したが、実際は紙面に垂直な方向に延びるテープ状である。

【0025】前記金属母材1, 11は、ハステロイ(NiCrMo合金)、Ni、インコネル、ステンレス鋼などの高温強度に優れる材料から構成されることが好ましい。金属母材としてこれらの金属材料を用いることで、Ag層を集合組織化するための熱処理や、酸化物超電導層を成膜するために高温に加熱された場合に、金属母材の軟化や、金属母材の構成元素の拡散が起こりにくくなる。従って、Ag層にあっては良好な集合組織を形成、維持することができ、酸化物超電導層にあっては良好な結晶配向性、結晶連続性を実現することができるので、良好な超電導特性を備えた酸化物超電導導体を作製することができる。また、この金属母材1, 11の厚さは、目的に応じて適宜変更すればよいが、50 $\mu$ m~200 $\mu$ m程度とするのがよい。

【0026】Ag箔2, 12は、圧延集合組織を有するAgからなるものである。このAg箔2, 12の圧延集合組織としては、基材表面に{100}面を、長手方向に<001>を優先的に配向させた立方体集合組織を有する{100}<001>集合組織、基材表面に{110}面を、長手方向に<110>を優先的に配向させた立方体集合組織を有する{110}<110>集合組織、基材表面に{110}面を、長手方向に<001>を優先的に配向させた立方体集合組織を有する{110}<001>集合組織のいずれかとするのが好ましい。これらの集合組織を有する配向Ag基材を用いることで、特にYBaCuO系の酸化物超電導層を形成する際に、基材表面の結晶の格子定数と、酸化物超電導層の格子定数とを近づけることができるので、形成される酸化物超電導層の結晶性を向上させ、優れた超電導特性を備えたものとするができる。

【0027】また、前記Ag箔2, 12の圧延集合組織は、圧延が施されたAg箔を金属母材1またはバリア層13に貼り合わせた後に、熱処理を施して集合組織化したものであっても良く、圧延を施したAg箔に予め熱処理を施して圧延集合組織をAg箔中に形成し、この圧延集合組織を有するAg箔を金属母材1またはバリア層13に貼り合わせて形成しても良い。

【0028】バリア層を備えていない基材10におけるAg箔2の膜厚は、10 $\mu$ m~100 $\mu$ mの範囲とされる。Ag箔2の膜厚が10 $\mu$ m未満であると、金属母材1の構成元素がAg箔2を通過して、Ag箔2上に形成される酸化物超電導層へ拡散するので好ましくない。また、100 $\mu$ mを越える場合には、Agの使用量が多くなり、基材としてのコストが高くなり好ましくない。

【0029】一方、バリア層13を備えた基材20においては、このバリア層13によって金属母材11の元素の拡散を抑制することができるので、Ag箔12の膜厚

をより薄く形成することができる。従って、Ag箔12の膜厚は、5 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下とされる。Ag箔12の膜厚が、5 $\mu$ m未満であると、Ag箔12をバリア層13に貼り合わせるのが困難であり実用上好ましくない。また、10 $\mu$ mを越える場合には、基材コストの増加につながるので好ましくない。

【0030】図1(B)に示すバリア層13は、金属母材1, 11を構成する元素が、上記圧延集合組織を形成するための熱処理やAg箔を金属母材に貼り合わせるための加熱によってAg箔へ拡散し、Ag箔の結晶配向性を損なうのを防ぐために設けられている。このバリア層13を構成する材料としては、Pt、Au、Cu等の金属や、MgO、YSZ(イットリア安定化ジルコニア)、CeO<sub>2</sub>等の酸化物を用いることができる。

【0031】バリア層13の膜厚は、これを構成する材料により適宜最適な膜厚とすればよいが、金属材料を用いる場合には、0.2~5 $\mu$ m程度が好ましく、酸化物を用いる場合には、0.1~0.2 $\mu$ mとすることが好ましい。金属材料で構成されたバリア層13が、0.2 $\mu$ m未満では、金属母材11の元素の拡散を抑制する効果が十分に得られず、0.5 $\mu$ mを越える場合には、バリア層の内部応力で剥離しやすくなる。また、酸化物で構成されたバリア層13においても、膜厚0.1 $\mu$ m未満では金属母材11の元素の拡散を抑制する効果が十分にでなく、0.2 $\mu$ mを越えると、バリア層13の形成に要する時間が増えてコスト高となるほか、基材を曲げたときの応力でバリア層13に割れが発生するおそれがある。

【0032】以上の構成の酸化物超電導導体用基材10, 20によれば、ハステロイなどの高強度金属からなる金属母材1, 11上に、Ag箔2, 12がそれぞれ形成されているので、従来のAg基材の問題点であった基材強度を大きく向上させることができ、線材などへの応用を容易にすることができる。また、表層であるAg箔2, 12は、圧延集合組織を有する構造とされているので、このAg箔2, 12上に形成される酸化物超電導層との格子のマッチングが良好なものとなり、優れた超電導特性を備えた酸化物超電導導体を構成することができる。また、本発明に係る基材10, 20を用いるならば、Ag箔2, 12上に直接酸化物超電導層を成膜することができるので、酸化物超電導導体の構造を簡素なものとし、より製造が容易になるという利点も有している。

【0033】(酸化物超電導導体及びその製造方法)次に、本発明に係る酸化物超電導導体の製造方法について、図2~図6を参照して以下に説明する。本発明の酸化物超電導層の製造方法は、図1(A)または図1

(B)に示す酸化物超電導導体用基材10または20が用いられる。そして、これらの基材10, 20のAg箔2, 12の表層部に、Cuが拡散された拡散層を形成

し、次いで、この拡散層上において酸化物超電導体の原料ガスを化学反応させて酸化物超電導層を形成するものである。

【0034】[酸化物超電導体]図2に、本発明に係る酸化物超電導体の断面構造例を示す。図2(A)に示す酸化物超電導体 $S_A$ は、図1(A)に示す構成の基材を用いた酸化物超電導体の例であり、金属母材 $a$ と、この金属母材 $a$ の一面側(図示上面側)に貼り合わされた $Ag$ 箔( $Ag$ 層) $b$ とからなる基材 $T_A$ と、この基材 $T_A$ 上に成膜された酸化物超電導層 $d$ とを備えて構成されており、前記基材 $T_A$ の $Ag$ 箔 $b$ の表層部には、 $Cu$ が $Ag$ 中に拡散された拡散層 $c$ が形成され、この拡散層 $c$ 上に酸化物超電導層 $d$ が形成されている。

【0035】上記構成の酸化物超電導体 $S_A$ においては、 $Ag$ 箔 $b$ の膜厚は、 $10\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下とすることが好ましい。 $Ag$ 箔 $b$ の膜厚が、 $10\mu m$ 未満であると、金属母材 $a$ の構成元素が $Ag$ 箔 $b$ を通過して酸化物超電導層 $d$ へ拡散し、超電導特性低下の原因となり好ましくない。また、 $100\mu m$ を越える場合には、基材のコストが高くなるので好ましくない。

【0036】一方、図2(B)に示す酸化物超電導体 $S_B$ は、図1(B)に示す構成の基材を用いた酸化物超電導体の例であり、金属母材 $a$ と、この金属母材 $a$ の一面側(図示上面側)に貼り合わされたバリア層 $e$ と、このバリア層 $e$ 上に貼り合わされた $Ag$ 箔( $Ag$ 層) $b$ とからなる基材 $T_B$ を用いている点で図2(A)に示す酸化物超電導体 $S_A$ と異なっている。

【0037】上記構成の酸化物超電導体 $S_B$ においては、上記バリア層 $e$ により金属母材を構成する元素が $Ag$ 箔 $b$ やこの $Ag$ 箔 $b$ 上の酸化物超電導層 $d$ に拡散することを防止することができる。従って本構成によれば、 $Ag$ 箔 $b$ を薄くしても良好な結晶連続性を備えた酸化物超電導層 $d$ を形成することができる。このバリア層 $e$ を備えた酸化物超電導体 $S_B$ において、 $Ag$ 箔 $b$ の膜厚が、 $5\mu m$ 未満であると、バリア層 $e$ へ $Ag$ 箔 $b$ を貼り合わせるのが困難となり実用的でない。また、 $10\mu m$ を越える場合には、基材コストの増加につながるので好ましくない。

【0038】前記拡散層 $c$ に拡散させる元素としては、 $Cu$ 元素を拡散させるほか、 $Cu$ を主体とした合金を用いても良い。例えば、 $Cu$ に $Pt$ 、 $Au$ 、 $Pd$ 、 $Ba$ 、 $Y$ 等を添加したものを用いることができる。この拡散層 $c$ は、スパッタ法や蒸着法、CVD法など周知の成膜技術を用いて形成することができ、従来中間層として用いられてきた $YSZ$ 等のようにイオンビームスパッタ法などの高度で高価な成膜技術を用いる必要がない。また、通常のスパッタ法やCVD法などを用いることで、形成速度を大幅に向上させることができるので、製造を容易かつ効率的に行うことが可能とされている。

【0039】前記拡散層の層厚は、 $100nm$ 以上 $30$

$0nm$ 以下の範囲とすることが好ましく、拡散層 $c$ の $Cu$ 含有量としては、 $50\mu g/cm^2$ 以上 $300\mu g/cm^2$ 以下の範囲とすることが好ましい。これらの範囲に拡散層 $c$ を制御すれば、酸化物超電導層 $b$ の結晶配向性や、結晶連続性を向上させることができ、より超電導特性に優れた酸化物超電導体を提供することができる。前記拡散層の層厚が $100nm$ 未満、または $Cu$ 含有量が $50\mu g/cm^2$ 未満の場合には、拡散層中に含まれる $Cu$ の量が不十分なために、酸化物超電導層からの $Cu$ の拡散を防ぐことができないために好ましくなく、層厚が $300nm$ を越える、または $Cu$ 含有量が $300\mu g/cm^2$ を越える場合には、過剰な $Cu$ が酸化物超電導層を形成する際に使用される酸素ガスと反応して $CuO$ 等の酸化物として析出するので好ましくない。

【0040】以上の構成の本発明の酸化物超電導体 $S_A$ 、 $S_B$ は、基材の $Ag$ 箔 $b$ の表層部に、 $Cu$ が拡散されて形成された拡散層を備えていることで、酸化物超電導層に含まれる $Cu$ が、 $Ag$ 箔 $b$ へ拡散するのを防止し、 $Ag$ 箔上に酸化物超電導層を形成した酸化物超電導体において、 $10万A/cm^2$ 以上の高 $J_c$ を実現することができる。また、基材 $T_A$ 、 $T_B$ が、金属母材 $a$ 上に $Ag$ 箔 $b$ を形成した2重構造とされていることで、優れた強度を備えた酸化物超電導体とされている。

【0041】[酸化物超電導体の製造方法]以下に、この酸化物超電導体 $S_A$ 、 $S_B$ を製造するための製造装置と、この製造装置を用いた酸化物超電導体の製造方法について、図3～図6を参照して説明する。図3～図6は、本発明に係る酸化物超電導体の製造装置の一例を示すもので、この例の製造装置には、図3に示すように略同等の構造を有する3つのCVDユニット $A$ 、 $B$ 、 $C$ が組み込まれ、各CVD反応装置30Aの反応生成室35A内においてテープ状の基材 $T$ の少なくとも一面に酸化物超電導層を積層形成できるようになっている。

【0042】この酸化物超電導体の製造装置は、横長の両端を閉じた筒型の石英製のリアクタ31Aを有している。このリアクタ31Aは、図5に示すように隔壁32A、33Aによって図5の左側から順に基材導入部34Aと反応生成室35Aと、基材導出部36Aに区画されており、隔壁32Aと隔壁33Aの間に設けられた複数の隔壁37A(図面では4枚の隔壁)によって、上記反応生成室35Aが複数に分割(図面では3分割)されて、それぞれが互いに略同等の構造とされとともに、隣り合う反応生成室35A、35Aの間(隣り合う隔壁37、37の間)には、2つの境界室38Aが区画されている。従って、このリアクタ31Aには、反応生成室35Aが後述する基材搬送領域 $R$ に送り込まれるテープ状の基材 $T$ の移動方向に直列に複数(図面では3つの反応生成室)が設けられていることになる。尚、リアクタ31Aを構成する材料は、石英に限らずステンレス鋼などの耐食性に優れた金属であっても良い。

【0043】上記隔壁32A, 37A, 37A, 37A, 37A, 33Aの下部中央には、図5と図6に示すように、長尺のテープ状の基材Tが通過可能な通過孔39Aがそれぞれ形成されていて、リアクタ31Aの内部には、その中心部を横切る形で基材搬送領域Rが形成されている。さらに、基材導入部34Aにはテープ状の基材Tを導入するための導入孔が形成されるとともに、基材導出部36Aには基材Tを導出するための導出孔が形成されている。また、導入孔と導出孔の周縁部には、基材Tを通過させている状態で各孔の隙間を閉じて基材導入部34Aと基材導出部36Aを気密状態に保持するための封止機構（図示略）が設けられている。

【0044】各反応生成室35Aの天井部には、図5に示すように略角錐台型のガス拡散部40が取り付けられている。これらのガス拡散部40は、リアクタ31Aに取り付けられたガス拡散部材45と、ガス拡散部材45の天井壁44に接続され、拡散層または酸化物超電導体の原料ガスをガス拡散部材45に供給するガス導入管53Aと、ガス導入管53Aの先端部に設けられたスリットノズル（図示略）を具備して構成されている。また、ガス拡散部材45の底面は、細長い長方形形状の開口部46Aとされ、この開口部46Aを介してガス拡散部材45Aが反応生成室35Aに連通されている。

【0045】図3に示すように、境界室38Aの天井部には、遮断ガス供給手段38Bが供給管38Cを介して接続され、遮断ガス供給手段38Bは、境界室38Aの両側の反応生成室35A, 35Aどうしを遮断するための遮断ガスを供給し、供給管38Cは、遮断ガス噴出部を介して境界室38Aに接続されている。この遮断ガスとして例えばアルゴンガスが選択される。

【0046】一方、各反応生成室35A及び境界室38Aの下方には、図6に示すように基材搬送領域Rの長さ方向に沿って各反応生成室35A及び境界室38Aを貫通するように排気室70Aが設けられている。この排気室70Aの上部には、図5に示すように、基材搬送領域Rに通されたテープ状の基材Tの長さ方向に沿って細長い長方形形状のガス排気孔70a, 70aが各反応生成室35A及び境界室38Aを貫通するようにそれぞれ基材Tの両側に形成されており、このガス排気孔70a, 70aには、隔壁32, 33, 37の基材搬送領域Rの両側か端部が貫通状態とされている。また、排気室70Aの下部には複数本（図面では7本）の排気管70bがそれぞれ接続されており、これらの排気管70bは、図4に示す真空ポンプ71を備えた圧力調整装置72に接続されている。

【0047】また、ガス排気孔70a, 70aが形成された排気室70Aと、排気孔70c, 70eを有する複数本の排気管70b…と、バルブ70dと、真空ポンプ71と、圧力調整装置72によってガス排気手段80Aが構成されている。このような構成のガス排気手段80

Aは、CVD反応装置30の内部の原料ガスや酸素ガスや不活性ガス、及び遮断ガスなどのガスを速やかに排気できるようになっている。

【0048】リアクタ31Aの外部には、図3に示すように加熱ヒータ47Aが設けられている。図3に示す例では、3つの反応生成室35Aに亘って連続する加熱ヒータ47Aとしたが、この加熱ヒータ47Aを、各CVD反応装置30の反応生成室35Aに対して独立の構造とすることも可能である。更に、リアクタ31Aの基材導入部34Aが不活性ガス供給源51Aに、また、基材導出部36Aが酸素ガス供給源51Bにそれぞれ接続されている。

【0049】CVDユニットAに備えられているガス拡散部40の天井壁44に接続された各原料ガス導入管53Aは、図3に示すように、後述のガスミキサ48を介して、後述する拡散層の原料ガス供給手段50aの原料ガスの気化器（原料ガスの供給源）に接続されている。また、CVDユニットB, Cに備えられている各ガス拡散部40の天井壁44に接続された各原料ガス導入管53Aは、ガスミキサ48を介して、酸化物超電導体の原料ガス供給手段50bの原料ガスの気化器（原料ガスの供給源）に接続されている。

【0050】前記拡散層の原料ガス供給手段50a及び酸化物超電導体の原料ガス供給手段50bは、図4に示す原液供給装置65と液体原料供給装置55と、原料溶液の気化器（原料ガス供給源）62とを備えて概略構成されている。前記気化器62には、後述の液体原料供給装置55の先端部（図示下部）が収納されている。また、気化器62の外周部にはヒータ63が付設されていて、このヒータ63により液体原料供給装置55から供給された原料溶液66を所望の温度に加熱して気化させることにより原料ガスが得られるようになっている。また、気化器62の内底部には保熱部材62Aが設置されている。この保熱部材62Aは、熱容量の大きい材料であって液体原料66と反応しないものであれば、どのような材料であっても良く、特に金属製の厚板が好ましく、その構成材料としては、ステンレス鋼、ハステロイ、インコネルなどが好ましい。

【0051】液体原料供給装置55は、図4に示すように、管状の原料溶液供給部56と、この供給部56の外周を取り囲んで設けられた筒状のキャリアガス供給部57とから概略構成された2重構造のものである。原料溶液供給部56は、後述する原液供給装置65から送り込まれてくる原料溶液66を気化器62の内部に供給するものである。キャリアガス供給部57は、原料溶液供給部56との隙間に前述の原料溶液66を噴出するためのキャリアガスを流すためのものである。そして、キャリアガス供給部57の上部には、キャリアガス用MFC（流量調整器）60aを介してキャリアガス供給源60が接続され、キャリアガス供給部57内（原料溶液供給



部56との隙間)にアルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガスなどのキャリアガスを供給できるように構成されている。

【0052】また、気化器62の内部は仕切板62aにより縦方向に2分割されており、分割された領域が仕切板62aの下側において連通され、この仕切板62aの下側の連通部分を原料ガスが通過して先のガス導入管53が接続された接続部53Aに流動できるように構成されている。

【0053】上述の液体原料供給装置55では、原料溶液66を原料溶液供給部56内に一定流量で送り込むとともにキャリアガスをキャリアガス供給部57に一定流量で送り込むと、原料溶液66は原料溶液供給部56の先端部に達するが、この先端部外周側のキャリアガス供給部57の先端からキャリアガスが流れてくるので、先端部59から吹き出される際、原料溶液66は上記キャリアガスとともに気化器62の内部に導入され、気化器62の内部をその底部に到るまで移動しながら加熱、気化され、原料ガスとされる。また、気化器62の底部に設置された保熱部材62Aに到り、この保熱部材62Aにより更に気化が成されて原料溶液が完全に気化されて原料ガスとされる。尚、本実施形態の構造では、原料溶液を原料溶液供給部56の先端部から霧化するのではなく、加熱とキャリアガスとの混合のみにより原料ガスとするので、液体原料の気化に関しては、液体原料が原料ガスに気化されるまでの間に気化器62内部の内壁に衝突しない構成とすることが好ましい。

【0054】このような液体原料供給装置55の原料溶液供給部56には、原液供給装置65が加圧式液体ポンプ67aを備えた接続管67を介して接続されている。原液供給装置65は、収納容器68と、パージガス源69を備え、収納容器68の内部には原料溶液66が収納されている。原料溶液66は、加圧式液体ポンプ67aにより吸引されて、MFC67bによりその流量を調節されて原料溶液供給部56へ輸送される。

【0055】さらに、図3に示すように、リアクタ31Aの基材導入部34Aの側部側(前段側)には、テープ状の基材TをCVD反応装置30Aに供給するためのテンションドラム76と送出ドラム77とからなる基材搬送機構78が設けられている。このテンションドラム76と送出ドラム77は正逆回転自在に構成されている。また、リアクタ31Aの基材導出部36Aの側部側(後段側)には、リアクタ31A内の基材搬送領域Rを通過するテープ状の基材Tを巻き取るためのテンションドラム73と、巻取ドラム74とからなる基材搬送機構75が設けられている。このテンションドラム73と、巻取ドラム74も正逆回転自在に構成されている。

【0056】次に、上記のように構成されたCVDユニットA、B、Cを有する酸化物超電導体の製造装置を用いてテープ状の基材T上にCuが拡散された拡散層を

形成し、この拡散層上に酸化物超電導層を形成して酸化物超電導体を製造する場合について説明する。

【0057】図3～図6に示す製造装置を用いて酸化物超電導体を製造するには、まず、テープ状の基材Tと、拡散層の原料溶液と、酸化物超電導体の原料溶液を用意する。この基材Tとしては、上述した図1に示す構成のものを用いることができる。

【0058】拡散層をCVD反応により生成させるための原料溶液は、拡散層を構成する金属錯体を溶媒中に分散させたものが好ましい。具体的には、Cuからなる拡散層を形成する場合は、 $\text{Cu}(\text{thd})_2$ や、 $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ 等を、テトラヒドロフラン(THF)やトルエン、イソプロパノール、ジグリム(2,5,8-トリオキソノナン)等の溶媒に溶解したものをを用いることができる。(thd=2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン)。

【0059】また、拡散層cに拡散させる元素としては、Cu元素を拡散させるほか、Cuを主体とした合金を用いても良い。例えば、CuにPt、Au、Pd、Ba、Y等を添加したものをを用いることができ、これらを拡散させる場合には、上記の原料溶液に、添加する元素の金属錯体を添加すればよい。この拡散層cは、本実施形態の製造方法のようにCVD法により形成できるほか、スパッタ法や蒸着法など周知の成膜技術を用いても形成することができ、従来中間層として用いられてきたYSZ等のようにイオンビームスパッタ法などの高度で高価な成膜技術を用いる必要がない。また、通常のスパッタ法やCVD法などを用いることで、形成速度を大幅に向上させることができるので、製造を容易かつ効率的に行うことが可能とされている。

【0060】酸化物超電導体をCVD反応により生成させるための原料溶液は、酸化物超電導体を構成する金属錯体を溶媒中に分散させたものが好ましい。具体的には、 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ なる組成のY系の酸化物超電導層を形成する場合は、Ba-ビス-2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン-ビス-1,10-フェナントロリン( $\text{Ba}(\text{thd})_2 \cdot \text{phen}_2$ )と、 $\text{Y}(\text{thd})_2$ と、 $\text{Cu}(\text{thd})_2$ などの金属錯体を使用することができ(phen=フェナントロリン)、他にはY-ビス-2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート( $\text{Y}(\text{DPM})_3$ )と、 $\text{Ba}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ などの金属錯体を用いることができる。

【0061】尚、酸化物超電導層には、先のY系の他に、 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ なる組成式で代表されるLa系、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ (nは自然数)なる組成式で代表されるBi系、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ (nは自然数)なる組成式で代表されるTl系のものなど、多くの種類の酸化物超電導層が知られているので、目的の組成に応じた金属錯体を用いて上述のCVD法を実施すればよい。ここで例えば、Y系以外の酸化物

超電導層を製造する場合には、必要な組成系に応じて、トリフェニルビスマス(III)、ビス(ジビパロイメタナト)ストロンチウム(II)、ビス(ジビパロイメタナト)カルシウム(II)、トリス(ジビパロイメタナト)ランタン(III)等の金属錯塩を適宜用いてそれぞれの系の酸化物超電導層の製造に供することができる。

【0062】次に、用意した原料溶液を、図4に示す原液供給装置65の収納容器68に原料溶液66として上記各原料溶液を収納し、液体原料供給装置55に接続しておく。本例では、CVDユニットAに拡散層の原料ガス供給手段50aを接続し、CVDユニットB、Cに酸化物超電導体の原料ガス供給手段50bをそれぞれ接続した。

【0063】そして、テープ状の基材Tを用意したならば、これを酸化物超電導体の製造装置内の基材搬送領域Rに基材搬送機構78により基材導入部34Aから所定の移動速度で送り込むとともに基材搬送機構の巻き取りドラム74で巻き取る。また、反応生成室35A内の基材Tを加熱ヒータ47Aで所定の温度に加熱する。次いで、テープ状の基材Tをリアクタ31A内に送り込んだならば、原料ガス供給手段50a、50bに備えられた加圧式液体ポンプ67aにより収納容器68から原料溶液66を流量0.1~10ccm程度で原料溶液供給部56内に送液し、これと同時にキャリアガスをキャリアガス供給部57に流量200~550ccm程度で送り込む。また、気化器62は、原料溶液66の気化温度以上に加熱しておく。

【0064】すると、一定流量のミスト上の原料溶液66が気化器62内に連続的に供給され、ヒータ63により加熱、気化されて原料ガスとなり、この原料ガスがガス導入管53Aを介してCVDユニットA、B、Cの各ガス拡散部45に連続的に供給される。次に、反応生成室35Aに移動した原料ガスは、反応生成室35Aの上方から下方へ移動し、加熱された基材T上において反応して反応生成物が堆積し、CVDユニットAにおいては拡散層が基材T上に形成され、CVDユニットBにおいては酸化物超電導層が前記拡散層上に形成され、CVDユニットCにおいては酸化物超電導層が前記酸化物超電導層上に形成される。この際、制御手段82Aは、CVDユニットA、B、Cごとにガス分圧を独立に制御して、各反応生成室35A内において所定のガス分圧を維持するように原料ガス供給手段50a、50b、50bを制御する。この際、制御手段82Aは、テープ状の基材Tの移動方向の反応生成室35のガス分圧よりも、テープ状の基材Tの移動方向下流側の反応生成室35のガス分圧が高くなるように原料ガス供給手段50a、50b、50bを制御することが好ましい。そして、これらの層が成膜された基材Tは、巻取ドラム74に巻き取られる。尚、酸化物超電導層の成膜後は、必要に応じて酸化物超電導薄膜の結晶構造を整えるための熱処理を施し

ても良い。

【0065】最後に、上述のようにして形成された酸化物超電導体S上にさらに銀などからなる安定化層をスパッタ法や蒸着法などにより形成すると、安定化層を備えた酸化物超電導体Sと同等の酸化物超電導体を得ることができる。また、この安定化層は、図3~図6に示す製造装置の反応生成室35Aの一つまたは複数において、CVD法により形成することもできる。このような構成とすれば、安定化層を備えた酸化物超電導体を上記製造装置において連続して製造することができる。

【0066】図3~図6に示す構造の装置を用いて酸化物超電導体Sを製造するならば、金属中間層と、安定化層を備えた酸化物超電導体を1回の基材Tの移動により製造することができる。この例で得られる酸化物超電導体にあっても、基材Tの搬送速度を適切な範囲として適切な厚さの金属中間層と、酸化物超電導層が積層されているので、上述のように優れた超電導特性を備えた酸化物超電導体とされている。

【0067】尚、図3~図6に示す装置を用いて送出ドラム77と巻き取りドラム74との間において基材Tを繰り返し往復移動し、4層、あるいは6層などの積層数の酸化物超電導層を積層して酸化物超電導体を製造しても良い。また、上記の例では、1段目(CVDユニットA)の反応生成室35Aにおいて金属中間層を形成し、その後の2、3段目(CVDユニットB、C)の反応生成室35Aにおいて酸化物超電導層を形成する場合について説明したが、本例の製造装置を用いた製造方法は、この方法に限定されるものではない。例えば、3つの反応生成室35Aを全て金属中間層の成膜に割り当てた状態で、基材Tを移動させながら基材T上にまず金属中間層を形成し、必要な長さの成膜を終えた後、今度は3つの反応生成室35Aを酸化物超電導層の成膜ができるように原料ガスの供給手段を入れ替え、送出ドラム77と、巻取ドラム74の回転方向を逆転させて基材Tを基材導出部36A側から基材導入部34A側へ向かって移動する状態とし、前記基材T上に形成された金属中間層上に、酸化物超電導層を形成するようにすることもできる。

【0068】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により、具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

〔液体原料及び基材〕本実施例では、テープ状の Hastelloy を金属母材として用い、この金属母材上に、 $(110) < 110 >$  集合組織が形成された Ag 箔を貼り合わせた基材を用いて酸化物超電導体を作製した。また、本例では、 $10\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.09\text{mm}$  の金属母材に、厚さ  $10\mu\text{m}$  と  $50\mu\text{m}$  の Ag 箔を貼り合わせた2種類の基材を用いた。尚、本例では Ag 箔として

集合組織を形成済みのものを用いたが、Agの圧延泊を金属母材と貼り合わせ、これに熱処理を施して集合組織を形成してもよい。

【0069】まず、 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ なる組成のY系の酸化物超電導層を形成するために、CVD用の原料溶液としてBa-ビス-2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン-ビス-1,10-フェナントロリン( $Ba(thd)_2(phen)_2$ )と、 $Y(thd)_2$ と、 $Cu(thd)_2$ を用いた。これらの各々をY:Ba:Cu=1.0:3.0:2.7のモル比で混合し、テトラヒドロフラン(THF)の溶媒中に7.0重量%になるように添加したものを酸化物超電導層の液体原料(原料溶液)とした。また、拡散層の液体原料として、 $Cu(thd)_2$ をTHFの溶媒中に7.0重量%になるように添加したものを用意した。

【0070】本例では、酸化物超電導体の製造に図3～図6に示す製造装置を用い、製造方法としては、まず上記拡散層用の液体原料を用いて基材の表層部にCuが拡散された拡散層を形成し、次に酸化物超電導体の液体原料を用いて、この拡散層上に酸化物超電導体を成膜して酸化物超電導体を作製する方法を採用した。

【0071】[拡散層の成膜]先の拡散層の原料溶液を加圧式液体ポンプ(加圧源)により0.27ml/分の流速で、液体原料供給装置の原料溶液供給部に連続的に供給した。これと同時にキャリアガスとしてArをキャリアガス供給部に流量300ccm程度で送り込んだ。以上の操作により、一定量のミスト状の液体原料を気化器内に連続的に供給し、更にこの液体原料が気化した原料ガスをガス導入管を経てCVD反応装置のガス拡散部材に一定量連続的に供給した。この時の気化器及び輸送管の温度は230℃とした。

【0072】送出ドラム側から巻取ドラム側に移動させる基材のリアクタ内の基材移動速度を6.0m/h、基

材加熱温度を700℃、リアクタ内圧力を5.0Torr(5.0×133Pa)に設定して、基材表層部に層厚200nmのCuの拡散層を連続的に形成し、所定長さの基材の移動が終了するまで成膜を行った。尚、この拡散層が形成された基材表層部のCu含有量を分析したところ、1cm<sup>2</sup>あたり100～200μgであった。

【0073】[酸化物超電導層の成膜]次に、送出ドラム側から巻取ドラム側に移動させる必要長さの基材の移動を終了した後、上記拡散層の原料溶液を、酸化物超電導層の原料溶液と入れ替えた。そして、この酸化物超電導層の原料溶液を加圧式液体ポンプにより0.27ml/分の流速で、液体原料供給装置の原料溶液供給部に連続的に供給し、これと同時にキャリアガスとしてArをキャリアガス供給部に流量300ccm程度で送り込んだ。以上の操作により一定量のミスト状の液体原料を気化器内に連続的に供給し、更にこの液体原料が気化した原料ガスをガス導入管を経てCVD反応装置のガス拡散部材に一定量連続的に供給した。この時の気化器及び輸送管の温度は230℃とした。

【0074】そして、送出ドラムと巻取ドラムの回転方向を逆転させて、巻取ドラム側から送出ドラム側に移動させる基材のリアクタ内の基材移動速度を1.0m/h、基材加熱温度を780℃、リアクタ内圧力を5.0Torr(5.0×133Pa)、設定酸素分圧値を1.43～1.53Torr(1.43×133～1.53×133Pa)に設定して、移動する基材上にYBaCuO系の酸化物超電導層を連続的に形成し、所定長さの基材の移動が終了するまで成膜を行った。以上の工程により拡散層を備えた酸化物超電導体を得た。この実施例1の酸化物超電導体の製造条件を以下の表1に示す。

【0075】

【表1】

基材条件		
金属母材	ハステロイテープ(*10x150x0.09mm)	
Ag箔	{110}<110>集合組織(t0.01mm/t0.05mm)	
合成条件		
	金属中間層 (Cu)	酸化物超電導層 (YBaCuO)
基材搬送条件	6.0m/h	1.0m/h
設定合成温度	700℃	780℃
原料組成比(Y:Ba:Cu)	0:0:1.0	1.0:3.0:2.7
原料溶液濃度	7.0wt%	7.0wt%
原料供給速度	0.27ml/分	0.27ml/分
反応圧力	5.0Torr	5.0Torr
設定酸素分圧		1.43~1.53Torr

【0076】[分析・評価]次に、上記にて得られた2種類の酸化物超電導体について、Ag箔の厚さを10μmとしたものを試料A、Ag箔の厚さを50μmとしたものを試料Bとして超電導特性の評価を行った。その結果を表2に示す。表2に示すように、バリア層を設けず、金属母材上に直接Ag箔を貼り合わせた基材を用い

た場合、Ag箔の厚さが50μmの試料Aの酸化物超電導体は、Jcが13万A/cm<sup>2</sup>であったが、Ag箔の厚さを10μmとした試料Aの酸化物超電導体は、Jcが3.2万A/cm<sup>2</sup>であった。このJcの差はAg箔の厚さが10μmでは、拡散したハステロイ構成元素(Ni, Cr, Mo等)がAg箔を通過して酸化物超

電導層に達したために、超電導特性が劣化したものと考  
えられる。

【0077】

【表2】

試料 W10mm×L50mm	Ag箔 厚さ(μm)	酸化物超電導層 厚さ(μm)	面内配向度* (°)	lc(A)**	Jc(A/cm²)**
試料A	10	0.82	14-19	2.66	3.2×10 <sup>4</sup>
試料B	50	0.78	15-19	10.5	1.3×10 <sup>5</sup>

\* 面内配向度は、YBaCuO(103)のFWHM(Full Width at Half Maximum: 半値幅)を測定した。

\*\* lc及びJcは、1μV、77K、0Tの条件下で測定した。

【0078】(実施例2) 次に、テープ状の Hastelloy を金属母材として用い、この金属母材上にバリア層として厚さ5μmのPt箔を貼り合わせ、このPt箔上に厚さ10μmの{110}<110>集合組織を有するAg箔を貼り合わせた構成の基材を用いて、酸化物超電導体を作製した。基材以外の拡散層及び酸化物超電導層の合成条件は、上記実施例1の試料Aと同様にして作製

した。これらの条件を表3に示す。尚、本例ではバリア層をPt箔を貼り合わせることで形成したが、スパッタ法などによりPtからなる層を形成してバリア層とすることもできる。また、Ag箔の集合組織もAg箔を貼り合わせた後に、熱処理を施して形成しても良い。

【0079】

【表3】

基材条件	
金属母材	Hastelloyテープ(W10xL50x0.09mm)
バリア層	Pt箔(0.005mm)
Ag箔	{110}<110>集合組織(t0.01mm/t0.05mm)

合成条件		
	金属中間層 (Cu)	酸化物超電導層 (YBaCuO)
基材搬送条件	6.0m/h	1.0m/h
設定合成温度	700°C	780°C
原料組成比(Y:Ba:Cu)	0:0:1.0	1.0:3.0:2.1
原料溶液濃度	7.0wt%	7.0wt%
原料供給速度	0.27ml/分	0.27ml/分
反応圧力	5.0Torr	5.0Torr
設定酸素分圧	-	1.43~1.53Torr

【0080】[分析・評価] 上記にて作製された酸化物超電導体を、試料Cとして超電導特性の評価を行った。その結果を表4に示す。表4に示すように、金属母材とAg箔との間にバリア層を形成した試料Cの酸化物超電導体は、Jcが18万A/cm²であり、上記実施例1の試料Aと比較して大幅にJcが向上しているこ

とが確認された。これは、金属母材上に設けられたバリア層により効果的に、Hastelloy構成元素の拡散が抑制され、Ag箔上に良好な結晶配向性を有する酸化物超電導層が形成されたことによると考えられる。

【0081】

【表4】

試料 W10mm×L50mm	バリア層 厚さ(μm)	Ag箔 厚さ(μm)	酸化物超電導層 厚さ(μm)	面内配向度* (°)	lc(A)**	Jc(A/cm²)**
試料C	5	10	0.84	17-20	15.5	1.8×10 <sup>5</sup>

\* 面内配向度は、YBaCuO(103)のFWHM(Full Width at Half Maximum: 半値幅)を測定した。

\*\* lc及びJcは、1μV、77K、0Tの条件下で測定した。

【0082】

【発明の効果】 以上詳細に説明したように、本発明によれば、テープ状の金属母材と、該金属母材の少なくとも一面側に形成された圧延集合組織を有するAg層とを備えた酸化物超電導体用基材と、前記酸化物超電導体のAg層の表層部にCuが拡散されて形成された拡散層と、前記拡散層上に形成された酸化物超電導層とを備えて構成されたことで、優れた強度と超電導特性を具備した酸化物超電導体を提供することができる。

【0083】 次に、本発明の酸化物超電導体用基材は、テープ状の金属母材と、該金属母材の少なくとも一面側に形成された圧延集合組織を有するAgからなるA

g層とが備えられた構成とされたことで、従来のAg基材の問題点であった強度の問題を解決したものである。また、金属母材上にAgを成膜または貼合わせる技術は、従来のクラッド材の製造に用いられている技術を応用することができるので、安価に高強度の基材を得ることができ、Ag基材の利点を損なうことなく酸化物超電導体を製造することができる。

【0084】 また、上記金属母材と、Ag層との間に、バリア層を設けた構成とするならば、金属母材を構成する元素が、Ag層や酸化物超電導層へ拡散するのを抑制することができるので、Ag層の集合組織や酸化物超電導層の結晶組織を良好に保つことができ、Ag層上に形

成される酸化物超電導層の結晶配向性や結晶連続性を良好なものとする事が可能である。

【0085】次に、本発明の酸化物超電導体の製造方法によれば、上記本発明の基材を用いるとともに、この基材のAg層の表層部にCuが拡散された拡散層を形成し、この拡散層上に酸化物超電導層を形成する構成としたので、酸化物超電導層からAg基材へのCuの拡散が抑制され、超電導特性に優れた酸化物超電導体を容易に製造することができる。従って、本発明に係る製造方法によれば、超電導特性に優れ、かつ高強度の酸化物超電導体を安価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明に係る酸化物超電導体用基材の断面構成例を示す図であり、図1(A)は、金属母材とAg箔から構成された基材の例を示し、図1(B)は、金属母材とAg箔との間にバリア層を有する例を示す。

【図2】 図2は、本発明に係る酸化物超電導体の製造方法により製造することができる酸化物超電導体の断面構成の一例を示す図であり、図2(A)は、図1(A)に示す構成の基材を用いた例を示し、図2(B)は、図1(B)に示す構成の基材を用いた例を示してい

る。

【図3】 図3は、本発明に係る酸化物超電導体の製造装置の全体構成を示す図である。

【図4】 図4は、図3に示す製造装置に備えられた原料ガス供給装置の構成例を示す構成図である。

【図5】 図5は、図3に示す製造装置に備えられたリアクタの構成例を示す斜視構成図である。

【図6】 図6は、図3に示す製造装置に備えられたリアクタの構成例を示す断面構成図である。

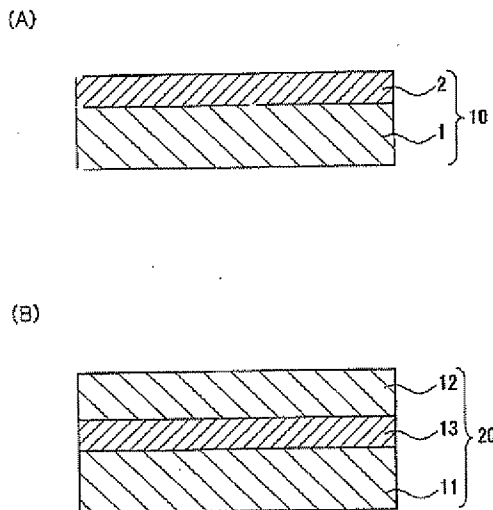
【図7】 図7は、従来の酸化物超電導体の一例を示す断面図である。

【図8】 図8は、従来の酸化物超電導体の他の例を示す断面図である。

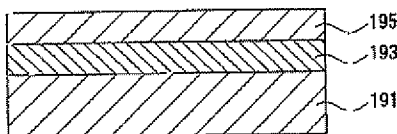
【符号の説明】

S<sub>A</sub>、S<sub>B</sub>…酸化物超電導体、a…金属母材、b…Ag箔(Ag層)、c…拡散層、e…バリア層、38、T、T<sub>A</sub>、T<sub>B</sub>…基材、d…酸化物超電導層、A、B、C…CVDユニット、30A…CVD反応装置、31A…リアクタ、32A、33A、37A…隔壁、34A…基材導入部、36A…基材導出部、38A…境界室、39A…基材通過孔、40…ガス拡散部、53A…原料ガス導入管、80A…ガス排気手段、R…基材搬送領域

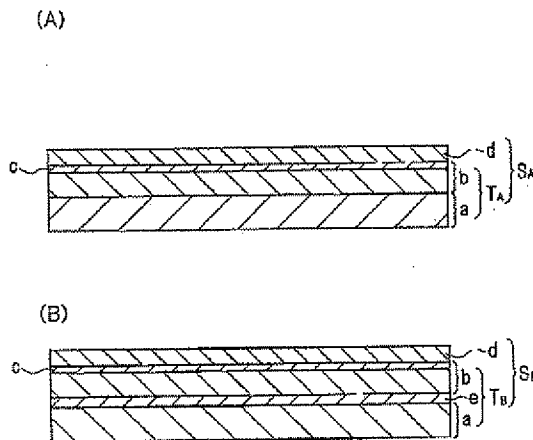
【図1】



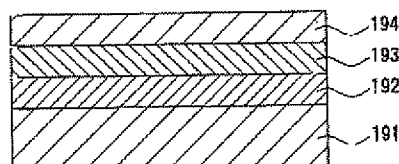
【図7】

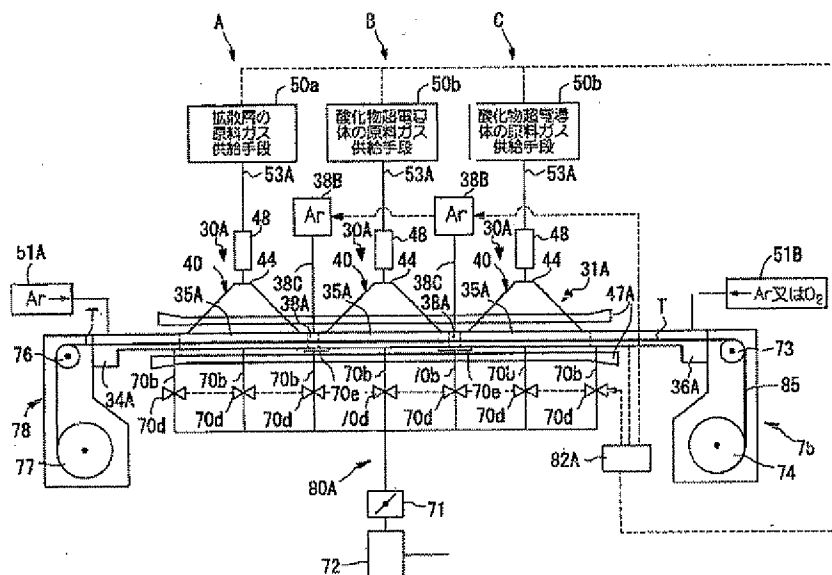


【図2】

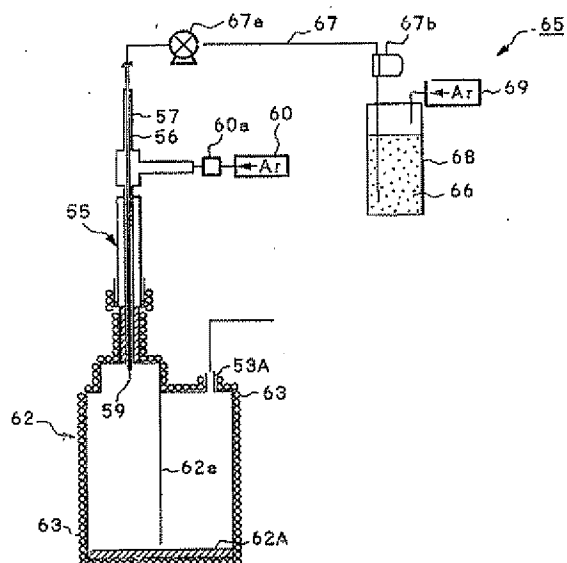


【図8】

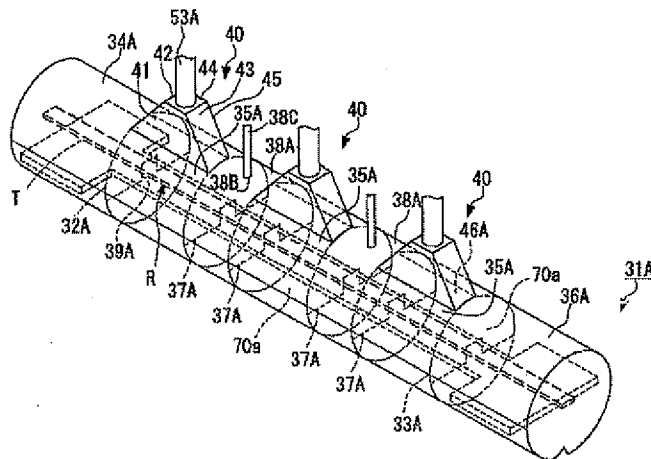




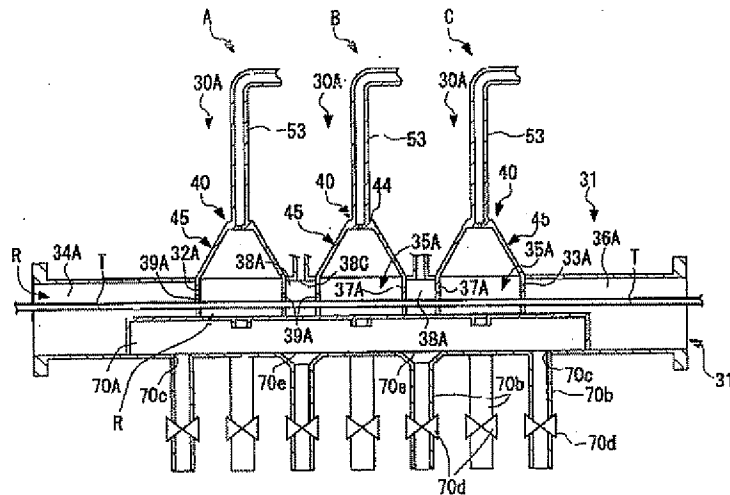
【图4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
H 01 L 39/24	Z A A	H 01 L 39/24	Z A A B
(72)発明者 斉藤 隆	東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会	Fターム(参考) 4K030 AA11 AA14 BA42 CA02 CA17	DA02 EA06 GA14 HA04 KA08
	社フジクラ内		LA03
(72)発明者 鹿島 直二	愛知県名古屋市緑区大高町字北関山20番地	4M113 AD35 AD36 BA18 BA28 CA33	CA34 CA35 CA36
	の1 中部電力株式会社電力技術研究所内	4M114 AA29 BB08 BB09 CC03 CC05	DB02
(72)発明者 長屋 重夫	愛知県名古屋市緑区大高町字北関山20番地	5G321 AA01 BA01 BA03 CA24 CA27	CA28 DB33
	の1 中部電力株式会社電力技術研究所内		